



① 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 ① (特許法第38条九だし書)
の規定による特許出願 後記特なし

昭和47年10月9日

特許庁長官 三宅幸夫 殿

1. 発明の名称

重合体および接着剤の製造法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2

3. 発明者

住 所 新潟県西頸城郡青海町寺地171-4

氏 名 横 堀 勝 一 (ほか2名)

4. 特許出願人

住 所 郵便番号 100

東京都千代田区有楽町1丁目10番地

名 称 電気化学工業株式会社

代表者 花 岡 頭



47 101229

明 細 書

1. 発明の名称

重合体および接着剤の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) クロロブレンまたはクロロブレンおよびそれと共重合可能な単量体との混合物100重量部に対して、非イオン系界面活性剤を50重量%以上含有する乳化剤を1~10重量部存在下水性乳化重合し、得られたクロロブレンラテックスを30~80℃の温度で重合体がゲル化しないように熱処理した後、該ラテックスからクロロブレン重合体を分離することを特徴とするクロロブレン重合体の製造法。

(2) 特定発明で製造されたクロロブレン重合体に金属酸化物、変性フェノール樹脂、有機溶剤および通常の添加剤を加えて、溶液状組成物とすることを特徴とする層分離性の改良されたクロロブレン系接着剤の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は貯蔵中又は使用中に成層化を起さな

① 特開昭 49-59186

④ 公開日 昭49.(1974) 6. 8

② 特願昭 47-101229

② 出願日 昭47.(1972) 10. 9

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

| | |
|---------|-----------|
| 6779 45 | 263B/22.2 |
| 6653 45 | 263A/5 |
| 6653 45 | 263A/51 |
| 7016 48 | 251C/21.8 |
| 6737 48 | 24J 64 |

いクロロブレン系接着剤に適したクロロブレン重合体の製造法及びその接着剤の製造法に関する。

クロロブレン重合体を含む希媒型接着剤においては、通常MgOなどの金属酸化物とフェノール・ホルムアルデヒド樹脂が含まれている。

これらの分散物は放置しておく、二つの明瞭な層に分離する傾向がある。

このような層分離の現象はフェージング(Phasing)と呼ばれているが、この種の層分離を起した接着剤は使用する前に沈殿物を再分散させる為攪拌しなければならず、不都合である。

この種の接着剤の層分離を防ぐことについていろいろ研究した結果、本発明者は、他の接着剤性を何らそこなうことなく、ポリクロロブレン接着剤の層分離のないクロロブレン重合体の製造法を見出した。

本発明に於いて部および量は特記しない限り重量による。

本発明は、非イオン系界面活性剤を50%以上含有する乳化剤を、モノマー100部(クロロブレン

単独又はクロロブレンと他の共重合可能な単量体の合計) 当り1~10部存在させ、重合後のラテックスに50~80℃の温度で重合体がゲル化しないような加熱熟成をすることにより、良好な粘着性を有するフェージングしない溶媒型接着剤に有効なクロロブレン重合体の製造法である。

現在迄に使用されている接着剤用ポリクロロブレンの重合用乳化剤は、全てロジン酸が主成分である。本発明による一定量の非イオン系界面活性剤を用いて製造したポリクロロブレンをベースとした接着剤は、ロジン酸によるものが10~15日間で層分離してしまうのに比較して、30日間以上全く層分離をおこさない。

ここではラテックスが通常の方法でクロロブレンを重合するのに十分なコロイド安定性を有するには、全部で少くとも1部の非イオン系界面活性剤が存在することが重要である。この時ロジン酸塩や不飽和脂肪酸塩といったアニオン系の乳化剤が併存してもかまわないが、その合計が使用する非イオン系界面活性剤の50%以下でなければなら

ない。

つぎに示す非イオン系界面活性剤は、単独でも併用でもクロロブレンの乳化重合用乳化剤として用いることができ、モノマー100部につき1~10部用いれば55%以上の重合率迄ポリマーを析出させることなく重合可能である。

- ① ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアarylエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルといったポリオキシエチレンアルキルエーテル類。
 - ② ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテルといったポリオキシエチレンアルキルフェノール類。
 - ③ ソルビタン脂肪酸エステル類やポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類。
 - ④ ポリオキシエチレンラウレート、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオレートといったポリオキシエチレンアシルエステル類。
- 通常のポリクロロブレンの製造では重合後のラ

テックスからポリマーを単離する場合、ラテックスを凍結凝固してフィルムを生成し、その後水洗及び空気乾燥といったプロセスを採る。本発明の製造法の場合は、上記非イオン系界面活性剤のうち②、③、④でHLB値11以下のものを使用したときは、上記凍結凝固及び乾燥法の使用がそのまま可能である。しかし上記の①と②、③、④でHLB値11より大きいものを多く使用した場合は、ラテックスを凍結凝固してもミセルは破壊されず安定である為に、その後の水洗でポリマーが流出するので、ドラムドライヤーによる乾燥を行なうのがよい。

ここでHLB値は次式で表わされるものである。

非イオン系界面活性剤のHLB

$$\begin{aligned}
 & \frac{\text{親水基部分の分子量}}{\text{界面活性剤の分子量}} \times \frac{100}{5} \\
 & = \frac{\text{親水基重量}}{\text{疎水基重量} + \text{親水基重量}} \times \frac{100}{5} \\
 & = (\text{親水基の重量\%}) \times \frac{1}{5}
 \end{aligned}$$

本発明の重合においてはクロロブレン単独の重合でも、或いはクロロブレンの代りに最大5部迄の共重合可能な単量体を用いることもできる。代表的な単量体としては、次のものが含まれる。ビニル置換芳香族化合物、例えばスチレン、ビニルトルエン及びビナフタレン；及びアクリル及びメタクリル酸及びそのエステルおよびニトリルのような誘導体、例えばメタクリル酸メチル及びアクリロニトリル；及び共役ジオレフィン化合物、例えば1,3-ブタジエン、イソブレン及び2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエンなどである。

単量体の乳化液は単量体に関し、最大2%の硫黄を含むことが可能である。

重合は通常の方法で行なわれる。例えば通常の連鎖移動剤を必要量用い、得られるポリマーがゾルであるようにして行なり。通常の連鎖移動剤の例としてはアルキルメルカプタン、ジアルキルゼントゲンジアルファイド及びヨードフォルムがある。

重合温度は0~50℃であり、5~15℃が好適範囲である。重合は過熱蒸気を生じる過熱蒸気熱を加えると

とにより、開始し維持される。適当な触媒の例としては有機又は無機の過酸化物、例えば過硫酸カリウム、ジベンゾイルパーオキサイド、過酸化水素及びクメンハイドロパーオキサイド、又はアゾビスイソブチロニトリルがある。

全単量体の重合体への変化率（重合率）は55%以上、好ましくは60%以上が用いられる。

重合停止にはヒープチルカテコールやチオジフェニルアルミンといった通常の重合禁止剤が用いられる。

本発明で得られる重合体は通常のクロロブレン系接着剤の基体として、使用可能である。

本発明に於ける接着剤は本発明の製造法によつて得られるクロロブレン重合体を基体とし、これに金属酸化物、変性フェノール樹脂、有機溶剤および通常の添加剤を通常の方法で添加、溶解分散させて製造され、溶液状組成物の形状を有している。

この接着剤に使用される各種添加剤は通常クロロブレン系接着剤に使用されるものがそのまま使用

できる。

ポリクロロブレンを基体とする接着剤は、軟質ポリ塩化ビニル（以下PVCと略称する。）同士又は軟質PVCと他の接着剤との接合に多く用いられている。この際耐熱接着力が必要とされることは、同業者間の常識である。

本発明によればこの耐熱接着力を上昇させる為、未反応単量体を除去後のポリクロロブレンラテックスを30~80℃の温度で、ポリマーがゲル化しないように加熱熟成する。長時間の加熱のしすぎは、ゲルを生成せしめる。例えば30℃では約8日間、50℃では約34時間、70℃では約8時間、80℃では約3.5時間以上加熱するとゲル化する。適当な加熱時間は30℃では2日以上、50℃では6時間以上、70℃では30分以上、80℃では20分以上であるが、いずれの温度でもゲルが生成するより前に加熱を止め、直ちに冷却する。

本発明で得られる接着剤は上記のごとく、層分離安定性と強大な耐熱接着力を兼ねそなえて

いる。

実施例 1

水性エマルジョン系を用いて、ポリクロロブレンラテックスを次の如く製造した。

A. 単量体相

| | |
|---|--------|
| クロロブレン | 100重量部 |
| ポリオキシエチレン アルキルフェノール エーテル | 4 |
| (HLB値 9.5……日本油脂製 商品名) 「ニサン・ノニオン NB-2045」 | |

n-ドデシメルカプタン 2.05

B. 水性相

| | |
|-----------------------------|-----|
| 純水 | 150 |
| ナフタレンスルホン酸と ホルマリン縮合物のNa塩 | 0.8 |
| NaHSO ₃ | 0.5 |

C. 触媒溶液

| | |
|------------------------------|-----|
| 過硫酸カリウム | 2 |
| アトラキノン- β - スルホン酸Na | 0.5 |
| 純水 | 100 |

重合体はAとBを混合したエマルジョンを10℃に保ち、均一な重合速度を与えるように0を連続的に添加した。

単量体の約70%が重合した時に、ヒープチルカテコールとフェノチアジンを各々0.02重量部添加して、重合を停止した。

残存する単量体は、減圧下フィルムエバポレーターによつて除去した後、ゴムラテックスを70℃で2時間加熱した。ゴムは凍結凝固によつて分離し、水洗後熱風乾燥により乾燥した。

サンプルの小ローターによる100℃におけるムーニー粘度M82+25（以後M82+25と略称する。）は、48であつた。

得られたサンプルを用いて、下記に示す耐熱接着力と層分離の試験を行なつた。

(1) 耐熱接着力の測定

接着力試験用の被着体として、一方は厚さが2mmの加硫ゴムをメチルエチルケトンで軽くふいて接着に用いた。この加硫ゴムは下記の配合をロールで混合し、加硫プレスを用いて141℃

30分間加圧して得たものである。

加硫ゴムの配合

| | |
|----------------|------|
| ポリクロロブレン | 100 |
| フェニル-α-ナフチルアミン | 1 |
| MgO | 4 |
| ZnO | 5 |
| SRFカーボンブラック | 30 |
| エチレンチオ尿素 | 0.55 |

被着体のもう一方は可塑剤（ジオクチルフタレート）71.5部を含む軟質PVCである。これは接着剤を塗布する20分前にメチルエチルケトンで軽くふき、10分間風乾した後、軟質PVC用プライマーとして市販されている液状物を塗布して、接着に用いた。

テストピースの大きさは加硫ゴム、軟質PVC共に25mm×150mmであり、接着剤の塗布面は25mm×100mmである。

次に下記の如く調整された接着剤100部に対して、トリフェニルメタントリイソシアネートの20%メチレンクロライド溶液（市販品として西独バイエル

振盪を続ける。

混合溶媒の組成（混合比はいずれも体積比）
で1/1/1

S1：トルエン/α-ヘキサン/酢酸エチル

S2：トルエン/酢酸エチル/メチルエチルケトン

フェノールホルムアルデヒド樹脂の種類

R1：CKR-1634（米国Union Carbide社製）

R2：SP-126（米国Schnectady社製）

②下記の組成のコンパウンドを、ゴム用ミキシングロールで十分混合する。

コンパウンドの組成

| | |
|------------|-----|
| ポリクロロブレン | 100 |
| スチレン化フェノール | 2 |
| MgO | 4 |
| ZnO | 5 |

③、①に②を投入して、常温で攪拌溶解した。

④この接着剤を内径20mm、高さ200mmのガラス試験管に採取して、20～25℃に貯蔵し、透明又は不透明な上層と下層の不透明な固相とに分離す

特開 昭49- 59186 (4)

社製デスモジュール（ C_1 ）を3部添加して、被着体の両面にそれぞれ100g/m²になる様塗布した。

接着剤の配合

| | |
|------------|------|
| ポリクロロブレン | 100部 |
| スチレン化フェノール | 2 |
| MgO | 4 |
| ZnO | 5 |
| トルエン | 533 |

オープンタイムは30分として両被着体を接合した後、4.5kgのローラーで5ストローク圧着して、3時間室温で放置した。この被着体を85℃の恒温槽で15分間予熱した後、恒温槽付のインストロンタイプの試験機を用いて、剥離速度を200mm/minとして85℃に於ける破壊に必要な強度を測定し、それを耐熱接着力とした。

結果を表1に示す。

(2) 層分離試験の方法

①下記に示す組成の混合溶媒455重量部に、下記に示すフェノールホルムアルデヒド樹脂30重量部とMgO4重量部を混合し、常温で24時間

る状況を観察した。

結果を表1に示す。

実施例 2

単量体相中のポリオキシエチレンアルキルフエノールエーテル（HLB値9.5）を1重量部、n-ドデシルメルカプタンの代りにジエチルサントゲンジスルフィドを2.10部用いる以外、実施例1と同じである。

サンプルのMS₂₊₂₅は、58であつた。

得られた耐熱接着力と層分離試験の結果を、表1に示す。

実施例 3

単量体相中のポリオキシエチレンアルキルフエノールエーテルの代りにソルビタンモノラウレート（HLB値8.0……花王アトラス社製 商品名「エマゾール110」）、n-ドデシルメルカプタンを0.50部用いる以外、実施例1と同じである。

サンプルのMS₂₊₂₅は、14であつた。

比較例 1

表 1

| № | 実施例 1 | 実施例 2 | 比較例 1 | 比較例 2 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|
| MS2+2.5 (at 100°C) | 48 | 58 | 55 | 53 |
| 耐熱接着力 (Kg/2.5cm) | 1.13 | 1.62 | 0.06 | |
| 1) S1 RI | ◎ | ◎ | ◎ | 15 |
| 層分離試験 ↑ RI | ◎ | ◎ | ◎ | 15 |
| S2 RI | ◎ | ◎ | ◎ | 10 |
| ↑ RI | ◎ | ◎ | ◎ | 10 |

溶媒樹脂

註 1) 層分離試験結果：数字は二つの層に層分離する迄に要した日数。

◎は30日間層分離せず。

最終的に得られたゴムラテックスを、全く加熱熟成することなく仕上げた以外、実施例1と同じである。

サンプルの MS₂+2.5 は、55であつた。

得られた耐熱接着力と層分離試験の結果を、表1に示す。

比較例 2

単量体相中のポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルの代りに不均化ロジン酸を4部、n-ブタジエンを0.21部用いて、水性相にNaOHを0.8部加える以外は、実施例1と同じである。

サンプルの MS₂+2.5 は、53であつた。

層分離試験の結果を、表1に示す。

表1より明らかなように、非イオン系界面活性剤を用いた場合は従来の不均化ロジン酸に比較して、層分離性を全く示さず、前者は30日間以上も安定である。

更に得られたゴムラテックスを熱処理したものの耐熱接着力は、大巾に強力になる。

特許出願人 電気化学工業株式会社

代表者 花岡 彌



5. 添附書類の目録

- (1) 明細書 1通
(2) 願書副本 1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 新潟県西頸城郡青海町大字青海1228番地
氏名 門脇 孝

住所 新潟県西頸城郡青海町大字須沢2036番地
氏名 土肥 通男

THIS PAGE BLANK (USPTO)